

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—162684

⑤Int. Cl.²
B 01 D 13/00

識別記号 ⑤日本分類
13(7) D 4

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)12月24日
7433—4D

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭汚染膜の予備処理方法

⑮特 願 昭53—70955
⑯出 願 昭53(1978)6月14日
⑰発 明 者 塚本輝嘉

鎌倉市津1147—4

⑱出 願 人 荏原インフィルコ株式会社
東京都千代田区一ツ橋1丁目1
番1号
⑲代 理 人 弁理士 塩崎正広

明 細 書

汚染膜の予備処理方法。

1. 発明の名称

汚染膜の予備処理方法

2. 特許請求の範囲

1 有機性、無機性物質を含有する液体を膜装着セルに通液し、該膜によつて隔離された濃度の異なる2つの液に分離する処理において該膜面に付着した汚染物を除去するに際し、まず汚染された膜の表面および又は裏面に分解によつて自からガス体を発生する薬液を接触浸透させたのち該薬液を排除し、さらに該薬液を分解させる分解剤を接触させてガス体を発生させることを特徴とする汚染膜の予備処理方法。

2 前記分解によつて自からガス体を発生する薬液として、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸、次亜塩素酸塩、亜硫酸塩、または酸性亜硫酸塩の水溶液を使用する特許請求の範囲第1項による

3. 発明の詳細な説明

本発明は、有機、無機性物質を含有する液を、圧力、電気、濃度差などを分離の駆動力として隔膜に通液し、該隔膜によつて隔離された濃度の異なる2つの液に分離する処理において、必然的に膜面に付着する汚染物質を除去する方法に関するものである。

隔膜を利用した不溶性固形物、可溶性固形物の分離技術はかなり古くから検討されてきた技術であるが、最近この技術に使用する膜が人為的に合成され、しかも比較的高い膜透過量が得られる膜が入手可能となり、その技術が最近の環境汚染問題対策に利用できる可能性を秘めていることから脚光を浴びるに至つた。この技術によると、液中の不溶性固形物は当然のこと、膜の性能を利用して溶解固形物、例えば有機物、無機物など分子サイズからイオンサイズに至るまで分離することが可能であるため、種々の目的に利用される可能性

がある。しかしながら、膜によつて溶存物、不溶物を分離する以上、膜の汚染は必然的におこり、その対策は重大課題である。特に有機性物質、なかでもコロイド性有機物質を含有する液を処理する場合には、たとえルーズな膜を使用しても膜汚染は容易におこり、タイトな膜を使用するとさらに無機性汚染物も析出して膜面に付着する。かかる膜汚染がおこると、膜透過液量が低下したり可溶性固形物の除去率が低下し、さらに悪化すると膜自体の劣化をもおこす。また、電気を分離の駆動力とする膜技術として電気透析法があるが、この膜分離技術においてもやはり高度な前処理を要し、特にコロイド性物質の膜面への付着は濃度分極の主因となり、膜自体にも多大の損傷を与える。その他、透析膜、浸透膜による分離技術においても、膜面で分離が進行している以上、汚染は避けられない。

その防止対策として、あらかじめ液中の汚染源となる有機、無機性の不溶性固形物を凝集沈殿、濾過により除去すること、あるいは活性炭による

行されているリサーチ・アンド・デベロップメント・プログレス・レポート (Research & Development Progress Report) No 882 の第 68 頁～第 88 頁には逆浸透膜の汚染物除去について紹介されている。

しかしながら、これら数多くの洗浄法は、主として膜表面の汚染物の洗脱に主眼をおくものであつて、膜の細孔内の汚染物除去にはほとんど考慮が払われていなかった。

本発明は、膜表面の汚染物は勿論のこと細孔内汚染物の除去をも同時に可能とする汚染膜の予備処理方法を提供することを目的とするものである。

本発明は、有機性、無機性物質を含有する液体を膜装着セルに通液し、該膜によつて隔離された濃度の異なる 2 つの液に分離する処理において該膜面に付着した汚染物を除去するに際し、まず汚染された膜の表面および又は裏面に分解によつて自からガス体を発生する薬液を接触浸透させたのち該薬液を排除し、さらに該薬液を分解させる分解剤を接触させてガス体を発生させることを特徴

吸着、オゾン酸化、塩素酸化、光学的処理などを単独あるいは組合せることによつて溶解性有機物、特にコロイド性有機物の吸着除去、分解などの操作を行つても膜汚染を避けることはできない。特に可溶性無機塩類、安定な有機質は除去し得ないので、膜において濃縮が行われる限り膜の汚染はおこるものである。

汚染された膜の洗浄方法としては、水によるフラッシング、酸による洗浄などがあるが、膜面付着物の種類によつては除去が困難である。例えば、懸濁性固形物の付着は水によるフラッシングで比較的除去は可能であり、また炭酸塩スケール汚染は酸による洗浄が効果的であり、鉄による膜汚染に対しては、くえん酸、蓚酸などの有機酸およびその塩、特にアンモニウム塩を使用することが鉄汚染物を除去するに効果ありとされ、実際にこれら有機酸溶液に適当にアンモニアを添加して適当な pH に調整して使用している。その他種々の汚染物に対する化学的洗浄方法についての研究、検討が数多く行われ、例えば米国内務省塩水局から発

とするものである。

すなわち本発明は、汚染された膜の表面および又は裏面に自からの分解によつてガス体を発生する薬剤を含む水溶液を接触させ、該液を汚染物内および膜内細孔部に浸透させ、しかるのち該液を系外に排除し、その後汚染物内および膜内細孔部に浸透している上記液中の薬剤を分解する分解剤を汚染膜の表面および又は裏面に接触させることによつて、汚染物内および膜内細孔部内にガスを発生させ、膜面汚染物を膜面から剝離容易にすると共に細孔内の汚染物を移動可能にするものである。そして軽度な汚染膜の場合には、本発明のみによつても膜汚染物を除去することが可能であるが、本発明と同時に従来法の化学的洗浄や物理的洗浄を行つたり、従来の化学的洗浄や物理的洗浄の前後あるいは交互に本発明を行つたり、従来の化学的洗浄や物理的洗浄の合間に本発明を行うことによつて、膜汚染物の除去を完全に行うことができるのである。

なお、本発明において使用する分解によつて自

からガス体を発生する薬剤としては、炭酸、可溶性炭酸塩、重炭酸塩、次亜塩素酸およびその塩、アンモニウム塩、過酸化化物、硫化物、亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩、オゾンなどがあり、これらを単独または組合せて使用できる。また、分解剤の例としては、分解によつてガス発生をおこし得る薬剤として炭酸、可溶性炭酸塩、重炭酸塩、次亜塩素酸、次亜塩素酸塩、過酸化ソーダなどの過酸化水素の塩、硫化物、亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩、オゾンを使用するときは、硫酸、塩酸、過酸化水素などの無機酸やその他の有機酸などがありこれらを単独又は組合せて使用でき、分解によつてガス発生をおこし得る薬剤として過酸化水素を使用するときは分解剤としてオゾン、熱水などを利用することができ、アンモニウム塩を使用するときは分解剤としてアルカリ剤を使用してアンモニアガスを発生させることができる。

また、上記分解によつて自からガス体を発生する薬剤中、膜汚染物を分解できるようなガス体を発生しうるような薬剤が特によく、したがつてオ

ゾン、過酸化化物、次亜塩素酸、次亜塩素酸塩、亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩は分解によつて酸素、塩素、亜硫酸ガスなどの酸化力を有するガス体を発生するから特に有用である。

また、本発明は逆浸透膜に限らず限外濾過膜、マイクロポラス膜の汚染物除去に利用できると共に、電気透析膜、浸透膜、透析膜など膜分離技術においておこる膜の洗浄、洗浄のための予備的処理として利用することができ、膜装着セルの形式には何ら制限はなく、如何なる形式のセルにも適用可能であり、膜素材としても有機性膜、無機性膜においても十分利用することができる。

以上述べたように本発明によれば、薬剤の分解により発生するガス体により、膜面汚染物のみならず細孔内の汚染物をも柔軟にし、剝離容易にし、公知の洗浄方法と併用するときは極めて効果的に膜汚染物を除去することができるものである。

次に実施例を示す。

実施例 1

COD_{Mn} として $50 \sim 100 \text{ mg/l}$ の生活污水を約 10

～20 メツシュのスクリーンにかけ、 25°C 、系内平均圧力 4 Kg/cm^2 の条件下で分画分子量 13,000 の管型限外濾過膜装着セルを使用して体積濃縮率が 2 倍とし膜分離を行つたところ、 COD_{Mn} として $15 \sim 30 \text{ mg/l}$ の膜透過液を得た。膜透過水量は、初期量を 100 とすると 6 日後に 75 に低下したので、この汚染膜を洗浄する前に本発明による予備的処理を行つた。すなわち、膜表面側の残留液をすべて排除し、2% の重炭酸ソーダ水溶液を 25°C 、 0.5 m/s の流速で膜表面側に送り、3 時間循環させたのちこの水溶液をすべて排除し、その後 pH 2.0 のくえん酸と塩酸の混酸を 25°C 、 0.5 m/s の流速で送り込み、1 時間循環させた。次に、2% の合成洗剤 (pH 9.2/ 25°C) で 3 時間循環洗浄したところ、膜透過水量は 96% まで回復した。

一方、本発明による予備処理を行うことなく、単に 2% の合成洗剤 (pH 9.2/ 25°C) で 3 時間循環洗浄した場合には、膜透過水量の回復は 85～87% にとどまつた。

実施例 2

分画分子量 13,000 の中空糸型限外濾過膜装着セルを使用した以外は実施例 1 と同様に膜分離を行つたところ、膜透過水量は初期量を 100 とすると 6 日後には 71 に低下したので、洗浄前に本発明による予備的処理を行つた。すなわち、膜の表、裏両面の残留液をすべて排除し、3% の過酸化水素水を 25°C 、 0.5 m/s の流速で膜の表裏両面に送り、2 時間循環させたのちこれを排除し、その後 60°C の温水を 0.5 m/s の流速で送り込み 1 時間循環させた。次に膜の表側を 2% の合成洗剤 (pH 9.2/ 25°C) で 2 時間循環洗浄したところ、膜透過水量は 95% に回復した。

一方、本発明による予備処理を行うことなく、単に 2% の合成洗剤 (pH 9.2/ 25°C) で 3 時間循環洗浄した場合には、膜透過水量の回復は 82～85% にとどまつた。